

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070550

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl. C09K 3/10
C08G 18/08
C08G 18/38
C08J 9/02
/(C08G 18/38
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 05-218927 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
(22)Date of filing : 02.09.1993 (72)Inventor : KITAMURA TADASHI
YASHIRO KENICHI

(54) TWO-COMPONENT FOAMABLE POLYURETHANE SEALING MATERIAL
COMPOSITION, SEALING METHOD, AND LIGHTING FIXTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a two-component foamable polyurethane sealing material composition comprising a combination of a specified base with a curing agent solution, wherein a specified compound is used as the thixotropant in the base, not staining a transparent base material, and having excellent antisagging properties.

CONSTITUTION: The sealing material composition comprises a combination of a base (A) comprising a polyol having an overall weight-average OH value of 10-250mgKOH, a catalyst (e.g. triethylenediamine), a blowing agent (e.g. water), a foam stabilizer (e.g. perfluoroalkylcarboxylic acid surfactant and a thixotropant with a curing agent solution (B) comprising a polyisocyanate and/or a modified polyisocyanate having at least two terminal NCO groups (e.g. diphenylmethane diisocyanate) in a weight mixing ratio B/A of (0.9-1.1)/1. The thixotropant is a polymercapto compound [e.g. trimethylolpropane tris (thioglycolate)].

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70550

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 9 K 3/10 | | D | | |
| C 0 8 G 18/08 | NGM | | | |
| 18/38 | NDR | | | |
| C 0 8 J 9/02 | C F F | 9268-4F | | |
| // (C 0 8 G 18/38 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-218927 | (71) 出願人 | 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)9月2日 | (72) 発明者 | 北村 正 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 八城 賢一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 最上 正太郎 |

(54) 【発明の名称】 二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物、シーリング方法及び灯具

(57) 【要約】

【目的】 傾斜した被着体やその隙間シーリングに際し、混合吐出時から完全発泡硬化までの間に、液ダレを生じることがなく、かつポリカーボネートまたはアクリルなどの透明素材に対する汚染性がない二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を実際に使用する上で安定性が確保されたものとして提供する。

【構成】 総和重量平均ヒドロキシル価が10～250 mg KOH/g の範囲としたポリオール、触媒、発泡剤として水、シリコン系またはフッ素系の整泡剤、揺変性付与剤から成る事を必須とする主剤液と、ポリイソシアネート及びまたは少なくとも2ヶ以上の末端イソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートから成る硬化剤液とを、混合して成る二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物に於いて、主剤液の揺変性付与剤を多価メルカプト化合物とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 総和重量平均ヒドロキシル価が10～250mg KOH/gの範囲のポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤および揺変性付与剤等から成る主剤液(a)と、ポリイソシアネート及び又は少なくとも2ヶ以上の末端イソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートから成る硬化剤液(b)とを、

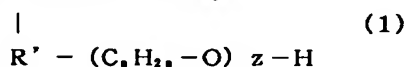
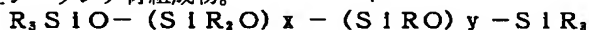
混合比(b)/(a)=10～300重量部/100重量部、且つ

モル当量比(b)/(a)=0.9～1.1モル/1モル

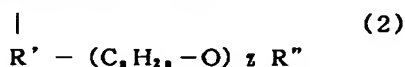
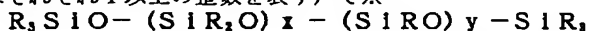
となるように混合使用して成る二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物において、主剤液(a)中の揺変性付与剤が多価メルカプト化合物を含有することを特徴とする二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。

【請求項2】 多価メルカプト化合物が、脂肪族メルカプトグリコール化合物、脂肪族ジメルカプト化合物、脂肪族トリメルカプト化合物、脂肪族テトラメルカプト化合物およびそれらの混合物から選ばれたものである請求項1記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。

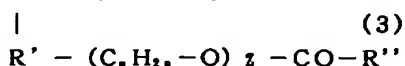
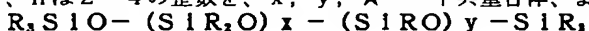
【請求項3】 多価メルカプト化合物の添加量が、主剤液(a)100重量部に対し0.001グラム当量～0.20グラム当量の範囲である請求項2記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。



(ただし式中Rは炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、nは2～4の整数を、x、y、zはそれぞれ1以上の整数を表す)で※



(ただし式中Rは炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、R''は炭素数1～4のアルキル基を、nは2～4の整数を、x、y、★



(ただし式中Rは炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、R'''は炭素数7～35のイソ型アルキル基または炭素数1～4のアルキル基を、nは2～4の整数を、x、y、zはそれぞれ1以上の整数を表す。)で表される、オルガノシリコン-末端エステル変性型アルキレンオキサイド共重合体、のいずれかを、主剤液(a)中に0.5～3重量%の範囲で含有する請求項1記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。

2

*【請求項4】 ポリオールが以下の(A)～(C)のいずれかの1種または2種以上からなり、そのポリオールの総和重量平均ヒドロキシル価が20～80mg KOH/gの範囲である請求項1記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。

(A) ポリエーテルポリオール類

(B) ポリマーポリオール類

(C) ポリエステルポリオール類

【請求項5】 主剤液(a)中の触媒が、有機金属化合物の10～2000ppm及び常温で非揮発性の第3級アミンの0.05～1重量%であり、発泡剤が水の0.2～1重量%である請求項1記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。

【請求項6】 硬化剤液(b)が、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート多核体、オルトトリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、それらのポリイソシアネートとポリオールとから誘導された1分子中に2ヶ以上のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネート、及びそれらの混合物の群より選ばれた化合物であり、硬化剤液(b)の粘度が135℃で20,000cps以下である請求項1記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物。

【請求項7】 整泡剤として、一般式(1)

30※表される、オルガノシリコン-末端水酸基型アルキレンオキサイド共重合体、または、一般式(2)

★zはそれぞれ1以上整数を表す。)で表される、オルガノシリコン-末端アルコキシ変性型アルキレンオキサイド共重合体、または一般式(3)

【請求項8】 主剤液(a)または硬化剤液(b)のいずれか一方または両方に、液状及びまたは結晶性可塑剤を10重量%以内で、無機顔料を多くとも3重量%以内で、それぞれ添加含有させ、その完全硬化後のゴム硬度がJIS-A硬度計測定値で室温で20以下の軟質発泡シーリング材としての特性を示す事を特徴とする請求項1記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物

50 【請求項9】 請求項1記載の主剤液(a)または硬化

剤液 (b) のいずれか一方または両方を混合吐出機で混合したものを部材上に吐出し、発泡硬化させた後、他の部材と一体化させることを特徴とする部材間のシーリング方法。

【請求項 10】 請求項 1 記載の主剤液 (a) または硬化剤液 (b) のいずれか一方または両方を混合吐出機で混合したものを灯具用ハウジング部材上に吐出し、発泡硬化させた後、樹脂製レンズ部材と一体化させて得られた灯具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明ポリカーボネート樹脂や透明アクリル樹脂に対する汚染性が無く、かつ液ダレ防止性に優れた二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物とその利用分野に関する。より詳しくは、車輛等の各種シール材、冷蔵庫用シール材等に供される、耐熱性や耐薬品性に富む二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤等から成る主剤液と、ポリイソシアネート及び又は少なくとも 2 ケ以上の末端イソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートから成る硬化剤液との混合によって、発泡させたシーリング材を形成せしめる事で得られる二成分系ポリウレタン発泡体は、弾性、耐久性、耐磨耗性が優れることから、シーリング材として有用な事が広く知られている。二成分系ウレタン型シーリング材については、特公昭 60-49239、特公昭 59-37036、特公平 1-38152、特開平 2-298574、特公平 3-33756、特開平 4-185657、特公平 4-63912 に開示されている。

【0003】シーリング材はシーリング面の形状によっては、予め成形した物では適さず、直接シーリング面に吐出、注形、発泡させて硬化及び成形させる場合がある。その例として、自動車用灯具に用いられる屈曲したランプハウジングとそれに嵌められるレンズのシール部位、車輛のフェンダーシール部位、車輛の窓ガラスのはめ込みシール部位、建材用アルミサッシの壁はめ込み部位の気密シール部位、その他数多くの建材分野での止水または漏水防止目的のシール部位等のシーリングがあげられる。また、一般に二成分系ポリウレタン系シーリング材組成物は、混合注入機を用いて所定の部位に注入または吐出され、比較的短時間の内に、物体の表面で適宜発泡、硬化させて、直接シーリング機能を発揮できることが知られている。

【0004】しかし、従来の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を、凹凸の激しい面、斜面または垂直面を持つシーリング面に注入機で吐出した場合、シーリング材が発泡硬化するまでの間に液ダレが発生し、所定の厚さや所定の量が確保されない欠点をもってい

た。すなわち、従来の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物に関しては主要な課題として、傾斜面等での液ダレ発生の課題があげられる。液ダレが発生すると吐出上部は肉痩せし、吐出下部程厚くなることによりシーリング機能が全体で信頼性に欠ける原因となっていた。

【0005】液ダレを少しでも改善するために、二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材に、コロイド状シリカ、ベントナイト、カルボン酸またはアルコール処理された炭酸カルシウムなどを揺変性付与改良剤として添加することが知られている。しかし、これらの揺変性付与改良剤では、一般的にその効果を十分発揮させるために極めて大量の添加を必要とするために、見かけの系の粘度が著しく増大し、混合不良による硬化不良、注入機のノズル詰り、貯蔵時の不安定性などの問題がある。

【0006】また従来の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物では、ポリカーボネートやアクリル素材に対する汚染性の問題がある。近年、自動車の軽量化及び機能性アップのために、重いガラスに代わって、軽量、透明なポリカーボネートやアクリル樹脂が多用されるようになった。しかし、従来の二成分系ポリウレタン型シーリング材組成物では、その硬化中または硬化後に、シーリング材から何等かの成分が気散またはブリードし、これが対象素材表面に付着・含浸して、曇り、ひび割れ、あるいは変形破壊を呈する等の問題を発生している。前記二つの課題を合わせて解決した二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物がまだ見当たらない。

【0007】最近、第 1 の主要な課題である液ダレの発生しない二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を得るために、揺変性付与剤として脂肪族モノアミンや脂肪族ジアミンを使用することが、特開平 5-1273 に開示されている。しかしその技術に従えば、傾斜面への液ダレ性はある程度解決できるが、第 2 の主要な課題であるポリカーボネートやアクリル素材への汚染性の課題を残していることが判明した。すなわち、当該開示技術の揺変性付与剤は一般に室温で比較的高い蒸気圧を示すため、硬化までの間や硬化発熱に伴い前記アミン化合物が周囲に気散して素材を汚染するものと推定された。特に当該開示技術の組成物の耐熱シール信頼性の限界値は、永久歪の発現状態から高くとも 70℃未満と低く、問題であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した点に鑑み、シーリング市場において要求の強い以下の 2 つの重要な課題を合わせて解決し、貯蔵安定性に優れ、かつまた均一混合性に富む等の注入作業適性に優れた二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を提供しようとするものである。すなわち、本発明の目的は、
1. 吐出、塗布時から発泡、硬化までの間に液ダレを発生せず吐出機の作業安定性が良く、

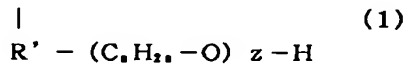
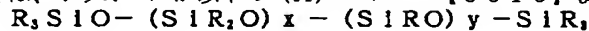
2. ポリカーボネートまたはアクリルなどの透明素材に対する汚染性のない二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を提供することである。

【0009】

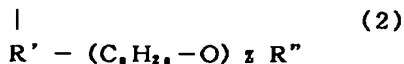
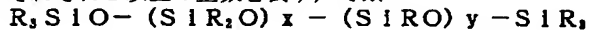
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤、揺変性付与剤及び永久歪改良剤とから成る主剤液(a)と、ポリイソシアネート及びまたは少なくとも2ヶ以上の末端イソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートから成る硬化剤液(b)とから成る二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物において、主剤液(a)中に揺変性付与剤として多価メルカプト化合物を所定量含有させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成したものである。

【0010】すなわち本発明は、総和重量平均ヒドロキシル価が10~250mg KOH/gの範囲のポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤および揺変性付与剤等から成る主剤液(a)と、ポリイソシアネート及び又は少なくとも2ヶ以上の末端イソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートから成る硬化剤液(b)とを、混合比(b)/(a)=10~300重量部/100重量部、且つモル当量比(b)/(a)=0.9~1.1モル/1モルとなるように混合使用して成る二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物において、主剤液(a)中の揺変性付与剤が多価メルカプト化合物を含有することとを特徴とする二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物に関するものである。

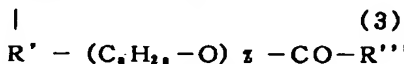
【0011】好ましくは、ポリオールが以下の(A)~*



(ただし式中Rは炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、nは2~4の整数を、x, y, zはそれぞれ1以上の整数を表す)で※



(ただし式中Rは炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、R''は炭素数1~4のアルキル基を、nは2~4の整数を、x, y, ★40



(ただし式中Rは炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、R'''は炭素数7~35のイソ型アルキル基または炭素数1~4のアルキル基を、nは2~4の整数を、x, y, zはそれぞれ1以上の整数を表す。)で表される、オルガノシリコン-末端エステル変成型アルキレンオキサイド共重合体、のいずれかを、主剤液(a)中に0.5~3重量%

* (C)のいずれかの1種または2種以上とからなり、そのポリオールの総和重量平均ヒドロキシル価が20~80mg KOH/gの範囲である。

(A) ポリエーテルポリオール類

(B) ポリマーポリオール類

(C) ポリエステルポリオール類

【0012】また、主剤液(a)において、触媒として10~2000ppmの有機金属化合物及び0.05~1重量%の常温で非揮発性の第3級アミンを使用し、発泡剤として0.2~1重量%の水を使用することがより好ましい。

【0013】また、揺変性付与剤である多価メルカプト化合物が、脂肪族ジメルカプト化合物、脂肪族トリメルカプト化合物、脂肪族テトラメルカプト化合物から選ばれた1種または2種以上の混合物であり、主剤液(a)100重量部に対し0.001グラム当量~0.20グラム当量の範囲で使用することが更に好ましい。

【0014】また、硬化剤液(b)は、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート多核体、オルトトリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、それらのポリイソシアネートとポリオールとから誘導された1分子中に2ヶ以上のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネート、及びそれらの混合物の群より選ばれた化合物であり、硬化剤液(b)の粘度が135℃で20,000cps以下であることが好ましい。

【0015】また、整泡剤として、一般式(1)

※表される、オルガノシリコン-末端水酸基型アルキレンオキサイド共重合体、または、一般式(2)

★zはそれぞれ1以上整数を表す。)で表される、オルガノシリコン-末端アルコキシ変成型アルキレンオキサイド共重合体、または一般式(3)

の範囲で含有させて使用することが好ましい。

【0016】また、主剤または硬化剤成分のいずれか一方または両方に、常温で液状及びまたは結晶性可塑剤を10重量%以内、無機顔料を多くとも3重量%以内で、それぞれ添加含有させて、グレー色又は黒色に調色されてなることおよびその完全硬化後のゴム硬度がJIS-A硬度計測定値で室温で20以下の軟質発泡シーリング

材としての特性を示すことを特徴とする二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を、車輛等の灯具用ハウジング部材に予め吐出機で混合吐出・発泡硬化等の一体賦形処理を行なった後、アクリル製レンズ部材またはポリカーボネート製レンズ部材等と一体化して灯具として供することができる。

【0017】本発明記載の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物に於いて主剤液 (a) とは、基本的にポリオールをベース樹脂とした組成物であり、作業適性からは本発明を特に制約するものではないが、好ましくは主剤液 (a) の静的粘度は $25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の粘度で高くとも $20,000 \text{ cps}$ 以下が良く、特に好ましくは $100 \sim 10,000 \text{ cps}$ の範囲、より最も好ましくは $100 \sim 5,000$ の範囲が良く、特に前記特性と合わせて非チクソトロピックな粘性挙動流体液である方が大いに好ましい。ここで、非チクソトロピックな粘性流体とは、チクソインデックスが B 型回転粘度計による、6 回転粘度値 / 60 回転粘度値で表される粘度比が 1.2 以下のものを言う。

【0018】また硬化剤液 (b) とは、基本的に 1 分子中に活性イソシアネート基を 2 以上含有するイソシアネート及び、又は変成ポリイソシアネートであり、 135°C で粘度が $20,000 \text{ cps}$ 以下、好ましくは $10,000 \text{ cps}$ 以下、イソシアネート含有量が 3~38 重量% の範囲のものが好ましい。代表的なイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート多核体、水添トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、クルード MDI と言われるポリメリックポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、オルトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネートあるいはそれ等の混合物があげられる。また変成ポリイソシアネートとは前記したポリイソシアネートと下記のポリオールとから誘導された 1 分子中に 2 以上のイソシアネート基を含有するいわゆるウレタンプレポリマーである。

【0019】より好ましいイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体、オルトリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート多核体の如き芳香族ポリイソシアネート、又より好ましい変成ポリイソシアネートはこれらの芳香族ポリイソシアネートとポリオールとから誘導された末端官能基が 2 以上のイソシアネート基から成るウレタンプレポリマーが挙げられる。好ましくは常温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で高くとも $20,000 \text{ cps}$ 以下の粘性挙動を示すものが使用される。

【0020】主剤液 (a) のベース成分であるポリオールは、総和重量平均ヒドロキシル価が $10 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ の範囲、好ましくは $20 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ の範囲とすることが肝要である。ポリオールの総和重量平均ヒドロキシル価が 250 mg KOH/g 以上である場合は、硬くて脆い硬質発泡シーリング材しか得られず、耐クラック性、伸びシール特性に著しく欠ける問題を生じ、 10 mg KOH/g 以下では耐熱剛性が欠ける問題を生じる。

【0021】また本発明を特に制約するものではないが、前記ポリオールとしては以下の (I) ~ (IV) で示される物が代表的であり、通常、それらの 1 種または 2 種以上を、その総和重量平均ヒドロキシル価を前記した値の範囲として使用する。

(I) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、シュクロース等の多価アルコール類。

(II) 前記 (I) の多価アルコール類に対して、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加物で、ヒドロキシル価が $10 \sim 560 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあるポリエーテルポリオール類。

【0022】(III) ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェノールとホルマリンとから得られたレゾール型フェノール樹脂、レゾール型キシレン樹脂、テルペンビスフェノール共重合樹脂等で代表される公知の多価フェノール類に対し、エチレンオキシドやプロピレンオキシドで代表されるいわゆるアルキレンオキシドを付加してなる、ヒドロキシル価が $10 \sim 560 \text{ mg KOH/g}$ の範囲で適宜調製されたポリエーテルポリオール類。

【0023】(IV) 前記の多価アルコール類 (I) と、脂肪族または芳香族のジ、トリ、テトラカルボン酸化合物類およびその酸無水物類あるいはそのメチル、エチル、プロピル、ブチル等の各低級アルキルエステル類とから誘導された少なくとも 2 以上のヒドロキシル基末端を含有するポリエステルポリオール類、またはカプロラクトン開環付加物から誘導されたポリエステルポリオール類。

(V) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸または芳香族ヒドロキシカルボン酸と多価アルコール類とから脱水重縮合して調製されたポリエステルポリオール類。

(VI) 前記 (IV) ~ (V) のポリエステルポリオールの重量平均分子量 3,000 以下の低分子化合物に対し、更にエチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加してなるヒドロキシル価が $10 \sim 560 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあるポリエステルポリエーテルブロックポリオール類。

【0024】(VII) アクリロイル基またはメタクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和単量体 (i)、イソプロペニル基またはビニル基とヒドロキシフェニル基を有する不飽和単量体 (ii)、重量平均分子量が 3,000~25,000 でかつ軟化点温度が 80℃ 以上のいわゆるマクロモノマー類 (iii)、の前記 (i) 及びまたは (ii) 及び必要に応じて更に (iii) を単量体成分中 10 重量% 以内で含む単量体と、それらの不飽和単量体と共重合可能な他のアクリル系不飽和単量体 (ii i) と重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤等を用いて調製された、GPC 測定のポリスチレン換算値で表される重量平均分子量が 1,000~50,000 の範囲、1 分子中に平均 2 ケ以上ヒドロキシル基が導入されて成り、かつ主鎖のガラス転移温度が 0℃ 以下のアクリルポリオール類。

【0025】(VIII) ポリブタジエン系ポリオール (別名; 水酸化ポリブタジエン) 及びまたはその水添して成る飽和ポリオレフィンポリオール類。

(IX) ポリイソブレン系ポリオール (別名; 水酸化ポリイソブレン) 及びまたはその水添して成る飽和ポリオレフィンポリオール類。

(X) メチル及びまたはフェニルポリシロキサン系ポリオール類。

(XI) ダイマー酸変性ポリオール類。

(XII) ヒマシ油変性ポリオール類。

(XIII) 前記ポリエーテルポリオールの存在下にアクリロニトリル、スチレン、アクリル酸メチル類で代表されるエチレン性不飽和単量体を 130~230℃ の温度下でアゾ系ラジカル開始剤または過酸化物とともに添加しグラフト重合してアクリル系熱可塑性樹脂を析出分散安定化させて存在させた改質されたポリマーグラフト化ポリエーテルポリオール類。

(XIV) ポリカーボネートポリオール類。

【0026】なお、本発明では、前記したポリオール類を 2 種以上併用使用する際は、その相互の相溶性を考慮し、室温で層分離しない範囲内で任意に混合使用して良く、総ポリオールのヒドロキシル価を前記発明の範囲で使用することは、言うまでも無い。

【0027】本発明の特に好ましいポリオール類 (A) ~ (C) とは、(A) ポリエーテルポリオール類は前記 (II) ~ (III) を、(B) ポリマーポリオール類は前記 (XIII) を、(C) ポリエステルポリオール類は、(IV) ~ (V) を意味する。本発明のポリオールでは、また、前記 (I) ~ (XIV) 記載の重量平均分子量が 1,000 未満のポリオールを使用する場合は、最終発泡ウレタンシーリング材の硬度があまりに高く成らない範囲で、(I) ~ (XIV) 記載の重量平均分子量が 1,000 以上の他のポリオールと併用使用することが肝要であり、一般的には総ポリオール中に低分子量ポリオールは 10 重量% 以内、好ましくは 5 重量% 以内とすることが好ましい。 1

0 重量% 以上の併用では発泡体が硬質となる傾向があり、伸び特性や曲げ特性に欠ける傾向が見られ好ましく無い。より好ましくは単独または 2 種以上からなる総ポリオールの総重量平均分子量はおおよそ 3,000~100,000 の範囲、最も最も好ましくは 3,000~10,000 の範囲で使用される。

【0028】本発明の主剤 (a) に添加される揺変性付与剤として使用する多価メルカプト化合物とは、脂肪族メルカプトグリコール化合物、脂肪族ジメルカプト化合物、トリメルカプト化合物およびテトラメルカプト化合物から選ばれた 1 種または 2 種以上である。より詳しくは、チオール基が 1 分子中少なくとも 2 ケ以上含有されているか、または、チオール基とイソシアネート基と反応しうる他の活性水素官能基とを 1 ケ以上づつ同一分子中に含有する脂肪族メルカプト化合物をそれぞれ意味し、特に制約する物では無いが、以下の化合物が代表的な例としてあげられる。

【0029】前者のチオール基が 1 分子中少なくとも 2 ケ以上含有されている例としては、トリグリコールジメルカプタン、トリメチロールプロパントリス (チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス (β-チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラ (チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラ (β-チオプロピオネート) が挙げられる。その他、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビトール、シュクロース等の多価アルコール類の活性ヒドロキシル基に対し、その活性ヒドロキシル基と同当量のメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸で代表される脂肪族メルカプトカルボン酸を作用させて得られた、末端にチオール基が 2 ケ以上導入された前記多価アルコール類から誘導された多価メルカプト化合物が挙げられる。また更に、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、テトラ酢酸ペンタエリスリトール等の多価カルボン酸の低級アルキルエステル誘導体の 1 種と、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール等のいわゆるメルカプトアルコール類の 1 種とから、脱水またはエステル交換反応を行なって得た物等が包含される。

【0030】後者のチオール基とイソシアネート基と反応しうる他の活性水素官能基とを 1 ケ以上づつ同一分子中に含有する脂肪族メルカプト化合物の例としては、チオグリセリン等で代表される多価メルカプト化合物である。その中でも特に好ましい例としては、比較的市場で容易に入手しやすい点から、トリメチロールプロパンの 1 モル当量に対し 3 モル当量のメルカプトプロピオン酸またはメルカプト酢酸を作用させて得た付加縮合生成物、ペンタエリスリトールの 1 モル当量に対し 4 モル当

量のメルカプトプロピオン酸またはメルカプト酢酸を作用させて得た付加縮合生成物、チオグリセリン等が挙げられる。なお本発明の前記多価メルカプト化合物は、より好ましくは50℃の飽和蒸気圧が10hpa以下を示す様選定使用する事がポリカーボネートやアクリル等への耐汚染性の点から大いに好ましい。

【0031】本発明の前記揺変性付与剤として使用する多価メルカプト化合物は、ポリオール100重量部に対し、0.001グラム当量以上、好ましくは0.001~0.20グラム当量の範囲に相当する量を使用するのが良い。多価メルカプト化合物を使用することにより、本発明のシーリング材特性として必須要件である、注入吐出時から発泡硬化の間の液ダレ防止性が、達成出来る。0.001グラム当量未満では液ダレ性効果が得られ難いからである。添加量の上限は多価メルカプト化合物の種類により異なり、おおよそ0.2グラム当量以下が好ましい。

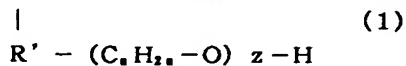
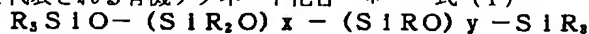
【0032】本発明では、主剤液(a)と、硬化剤液(b)とを、

混合比(b)/(a)=10~300重量部/100重量部、且つ、

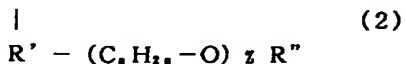
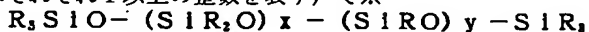
モル当量比(b)/(a)=0.9~1.1モル/1モル

の比率で使用するとした理由は以下のようなものである。すなわち、(a)の100重量部に対して(b)の10~300重量部の混合比とは、一般的な混合吐出機の性能に照し、本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物が精度良くかつ完全均一混合できる範囲である。また(a)の活性水素と、(b)の活性イソシアネート基と反応比が、1:(0.9~1.1)の当量比としたのは、その範囲を超えると発泡シーリング材の耐薬品性の欠如、耐候性の著しい欠如、耐熱剛性不良が生ずるからである。

【0033】本発明の(a)液の触媒としては、ポリウレタンの発泡体触媒として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫オキシドで代表される有機錫化合物や、テトラブチルチタネートで代表される有機チタネート化合物



(ただし式中Rは炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、nは2~4の整数を、x、y、zはそれぞれ1以上の整数を表す)で※

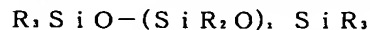


(ただし式中Rは炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、R''は炭素数1~4のアルキル基を、nは2~4の整数を、x、y、

*物、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛等の有機金属系硬化触媒、また例えば、トリエチレンジアミン、N-メチルモルフォリン、N、N'-ジメチルベンジルアミン、N、N'-ジメチルエタノールアミン等の第3級アミン触媒、1,8-ジアザ-ビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)またはその芳香族スルホン酸塩系触媒、ジ-n-ブチルフォスフェート、リシノレイン酸で代表される炭素数10~28の直鎖または分岐高級脂肪族飽和または同不飽和カルボン酸等の硬化調節助触媒を単独または任意に組合せて使用することができる。本発明の場合、特に好ましい(a)液の触媒としては、有機金属触媒では、ジブチル錫ジラウレートを(a)液中に10~2000ppmの範囲で、及び常温で非揮発性の第3級アミン触媒では、トリエチレンジアミンを(a)液中に0.05~1重量%の範囲で、使用することが好ましい。

【0034】本発明の(a)液の発泡剤としては、水、低沸点の炭化水素溶剤又は低沸点のハロゲン化炭化水素を単独または組合せて使用できる。低沸点の炭化水素溶剤として、n-ヘキサン、n-ヘプタン等が挙げられる。低沸点のハロゲン化炭化水素としては、トリクロロモノフルオロエタン、ジクロロフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、メチレンクロライド、トリクロロトメフルオロエタン、トリクロロエタン等が挙げられる。特に好ましい発泡剤は水であり、水単独とすることが環境対策面から大いに好ましい。発泡剤の水の量は(a)中に0.2~1重量%の割合で使用される。

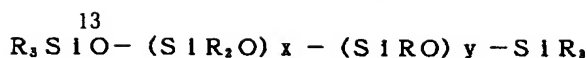
【0035】本発明の整泡剤とは、ウレタン発泡用整泡剤であり、例えばシリコン系またはフッ素系界面活性剤化合物が好ましく、それらを単独または組み合わせて使用する。シリコン系界面活性剤化合物として、



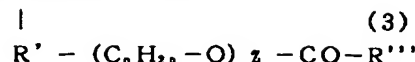
のようなオルガノシリコン化合物が知られているが、ポリオールに対して相溶性が乏しく貯蔵安定性に欠けるので本発明には好ましくない。本発明の整泡剤として使用可能な、シリコン系界面活性化合物とは、例えば、一般式(1)

※表される、オルガノシリコン-末端水酸基型アルキレンオキサイド共重合体、または、一般式(2)

zはそれぞれ1以上整数を表す。)で表される、オルガノシリコン-末端アルコキシ変性型アルキレンオキサイド共重合体、または一般式(3)



14



(3)

(ただし式中Rは炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表し、R'は2価の有機基を、R''は炭素数7～35のイソ型アルキル基または炭素数1～4のアルキル基を、nは2～4の整数を、x、y、zはそれぞれ1以上の整数を表す。)で表される、オルガノシリコン-末端エステル変性型アルキレンオキサイド共重合体、のいずれかを、主剤液(a)中に0.5～3重量%の範囲で含有することが好ましい。

【0036】この中、本発明の好ましい整泡剤は、前記一般式(3)で表されるオルガノシロキサン-アルキレンオキシド共重合体のイソ高級脂肪酸エステルである。これらの整泡剤は、オルガノシロキサン-アルキレンオキシド共重合体のポリアルキレンオキサイド鎖末端ヒドロキシル基を、ヒドロキシル基と当量のイソヘプタン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、イソパルミチン酸、イソヘキサコ酸、イソアラキン酸、イソベヘン酸のごときイソ型高級脂肪酸を作用させて得ることが出来る。

【0037】前記整泡剤の量は、主剤液(a)中に0.5～3重量%の範囲で含有させて使用するのが良い。その理由としては、独立およびまたは連通気泡性に富む発泡体を得られると同時にフォーム自体の吸水性が軽減され、漏水防止特性に優れたシーリング材を得る事が出来る等の点からである。

【0038】市場では、本発明のシリコン系整泡剤として、トーレスリコン社製品のSH-190やSH-193等が、日本ユニカー社製品のL-5305、L-5302、L-5350等のLタイプ、SZ-1605などのSZタイプ等が入手可能であり、適宜併用使用して良い。

【0039】フッ素系界面活性剤化合物としては、フルオロアルキレンオキサイド化合物やパーフルオロアルキレンオキサイド等で代表される。

【0040】本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を混合使用する際は特に制約条件は無いが、好ましくは吐出及び混合作業時の各(a)、(b)液の取扱温度は最高で130℃以下、好ましくは最高で90℃以下、より好ましくは室温で取扱う。

【0041】本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物は、ポリウレタン成形用注入機(市販の低圧ないしは高圧注入機などを任意に使用できる)により取り扱うことができる。両主剤は定量的に混合ミキシングヘッドに供給され、混合されると瞬時に吐出されて物体の被着体面にノズルを経てアプリケーションされる。したがって、混合吐出機は、このような構造のものが必要である。本発明の組成物は、混合されるとすぐに、(a)主剤液中の多価メルカプト化合物が瞬時的に

(b)成分と反応し、一部架橋構造体を形成することで揺変効果が瞬時に発現することが極めて特徴的である。その結果、吐出ノズル先端から出た組成物は全く液ダレを発生しない。その後(a)中の主成分であるポリオールと(b)のポリイソシアネートが、及び、発泡剤を水とした場合は、同時に水とイソシアネートがそれぞれ反応して、発泡と硬化反応が始り、最終的に発泡シーリング材の硬化物が形成される。

【0042】本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物は、例えば自動車のウィンドガラスの組みつけシール用、自動車のフェンダーミラーシール用、自動車及び車輛のボディーシーラー用、ランプシーリング用、信号器シーリング用、冷蔵庫シーリング用、建築土木シール用、止水材、断熱保護材、消音または吸音材、インモールド発泡材、インテグラルスキンフォーム材などの幅広い用途にそれぞれ任意に展開可能であり、その用途に特に制約は無い。

【0043】本発明では、前記した、それぞれ主剤液(a)または硬化剤液(b)のいずれか一方または両方に、更に、液状及びまたは結晶性可塑剤を10重量%以内、およびコロイダルシリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、チタンホワイトで代表される無機顔料及びまたはその高級脂肪酸による表面処理済無機顔料から選ばれた1種または2種以上を多くとも3重量%以内で、それぞれ添加含有させ、グレー色または黒色に着色されて成る、発泡体のゴム硬度が35以下、好ましくは20以下の特性を発揮する本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物が、車輛用各種シーリング用途、特にランプシーリング用途にはリサイクル化適性と耐熱シーリング特性の点で特に好ましい。本発明では、発泡体の完全硬化後のゴム硬度がJIS-A硬度計測定値で室温で高くとも35以下、20以上を半硬質発泡シーリング材と言い、20以下のゴム硬度を示す場合を軟質発泡シーリング材と言う。前記した液状可塑剤とは公知のものであって良く、特に限定されないが、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリアセチン等がある。また前記結晶性可塑剤とは、同様に、例えばジシクロヘキシルフタレート等があげられる。

【0044】特に好ましい使われ方としては、前記した様に、調色された本発明の該組成物を、車輛等の灯具用のハウジング部材に対し、予め、ウレタン成形用注入機にて混合吐出・発泡硬化等の一体賦形処理を行なって該組成物を完全に硬化養生させ、その後、アクリル製レンズ部材またはポリカーボネート製レンズ部材等と一体化(該シーリング材を介し相互部材を釘ピンやネジまたはクリップ等の治具を併用して機械的に締結シールする。)して灯具(ヘッドランプやリヤランプまたは信

号器)として使用される。本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物を使用すると、灯具または信号器の各部材のリサイクル時に容易かつ各部材の接合部表面を何等汚染すること無く剥離回収でき、結果として回収部材のリサイクル有効活用が可能であり、100℃前後の耐熱シーリング信頼性がえられる。

【0045】本発明の(b)液で使用する2ヶ以上のイソシアネート反応末端を有するウレタンプレポリマーとは前記(I)～(XIV)で示したポリオールに対し大過剰のポリイソシアネートを添加(ポリオールのOH基1当量に対し少なくとも-NCO基で2当量以上の割合となる様にポリイソシアネートを加える)し、NCO重量%で好ましくは少なくとも8重量%～45重量%の範囲とし、系の室温から130℃下での、B型回転粘度系測定の高粘度が20,000cps以下、特に好ましくは5,000cps以下となる様に調製されたものが良い。その理由は、取扱に際しイソシアネートの蒸気圧がポリイソシアネート単独使用時よりも低くでき、混合作業性に富むからである。

【0046】本発明の組成物である二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物には、また各種有機酸類で代表される保存安定剤やその他の安定付与剤を本発明の組成物に対しその作用効果をあまり妨げない範囲で適宜使用することができる。更に必要に応じて、主剤のいずれか一方ないし両方の主剤に対し、熱安定剤、老化防止剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等の各種添加剤を少量添加して使用してよい。また主剤(a)には本発明の特徴である多価メルカプト化合物に加えて、公知の揺変性付与剤を本発明の目的をそこなわれない範囲で併用使用して良い。例えば、分子量が500～1,000のモノアミン類やアルカノールアミン類や芳香族または脂肪族の各ジアミン類が併用できる。各主剤液の(調製後)製品保存形態として、一般的に外気が容易に侵入出来ない状態、例えば金属製丸缶や角缶に充填後、窒素置換して、直射日光が当たらない場所で保管・輸送する事が肝要である。

【0047】

【実施例】以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、実施例は本発明を特定または限定するものではない。なお、実施例中特に断らない限り、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ意味する。

【0048】実施例1～5および比較例1～3

実施例1～5および比較例1～3の配合を表1に示す。また、表1記載のポリオール(j)～(n)、触媒X～Z、発泡剤、整泡剤イ～ハ、揺変性付与剤A～E、硬化剤成分である(b-1)～(b-4)は以下の物である。

ポリオール(j)：ポリオキシアルキレン型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製ポリオール

EP-240(OH価;24mg KOH/g,3官能性ポリエーテルポリオール)の49%と、熱可塑性ポリマーグラフト化型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製ポリマーポリオールPOP-34/28(OH価;28mg KOH/g)の49%、及び1,4-ブタンジオールの2%からなる混合ポリオール(総和重量平均のOH価=50.4mg KOH/g)。

ポリオール(k)：ポリオキシアルキレン型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製ポリオールEP-3033(OH価;34mg KOH/g,4官能性ポリエーテルポリオール)の96%と、三井東圧化学株式会社製トリオールMN-400(OH価;420mg KOH/g)の4%からなる混合ポリオール(総和重量平均のOH価=52.2mg KOH/g)。

【0049】ポリオール(l)：ポリオキシアルキレン型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製品・トリオールMN-3050(OH価;56mg KOH/g,4官能性ポリエーテルポリオール)の85%と、予め別個に調製した以下のアクリルポリオールの15%とからなる混合ポリオール(総和重量平均のOH価=56.5mg KOH/g)。アクリルポリオールが、メタクリル酸メチルの6部、アクリル酸n-ブチルの83部、ヒドロキシエチルアクリレート12部とラウリルメルカプトタンの7.64部、アゾビスバレロニトリルの0.2部から成る割合で調製されたモノマー液500部を沸騰状態の酢酸エチルの250部溶剤中に2時間かけて滴下し、その後2時間重合し、脱溶剤を行なつて得たOH価が56mg KOH/gのアクリルポリオール。

ポリオール(m)：ポリマーグラフト型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製品・ポリマーポリオールPOP-34/45(OH価;43mg KOH/g,4官能性ポリエーテルポリオール)の単独。

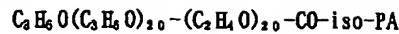
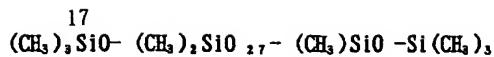
ポリオール(n)：ポリエステルポリオールとしてアジピン酸とプロピレングリコールとから誘導された2官能性の重量平均分子量が約3,000のポリエステルトリオール(OH価;38mg KOH/g)の10%と、重量平均分子量が約2,000の脂肪族のポリカーボネートジオール(OH価;54mg KOH/g)の20部とポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製品のEP-828(OH価;28mg KOH/g)の70部とから成る混合ポリオール(総和重量平均のOH価=34.2mg KOH/g)。

【0050】触媒(X)：トリエチレンジアミンの30%ジオクチルフタレート溶液(三共エプロダクツ社製品のDABCO-L-1202)

触媒(Y)：ジブチル錫ジラウレート

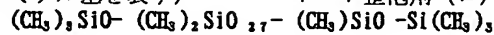
発泡剤：蒸留水

整泡剤(イ)：以下の構造の物。

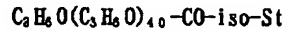


(ただし、iso-PAはイソパルミチル基を表す)

* * 整泡剤 (ロ) ; 以下の構造の物。



|



(ただし、iso-Stはイソステアリル基を表す)

整泡剤 (ハ) ; パーフルオロアルキルカルボン酸系界面活性剤

【0051】 揺変性付与剤 (A) ; モノアミノブタン。
揺変性付与剤 (B) ; コロイド状シリカ (日本アエロジル社製アエロジル # 300)。

揺変性付与剤 (C) ; トリメチロールプロパントリス (チオグリコレート)。

揺変性付与剤 (D) ; ペンタエリスリトールテトラ (β-チオプロピオネート)。

揺変性付与剤 (E) ; チオグリセロール。

【0052】 硬化剤 (b-1) ; ジフェニルメタンジイソシアネート及びその多核体として、三井東圧化学株式

会社製品 ; MDI-PHの80%と同MDI-LKの20%からなるポリイソシアネート型硬化剤液 (NCO含有量=32%)。

硬化剤 (b-2) ; 三井東圧化学株式会社製品であるクルードMDI-CR-200。

硬化剤 (b-3) ; トリジンジイソシアネートとトリレンジイソシアネートの5:1の混合ジイソシアネートと、三井東圧化学株式会社製品のポリオールEP-240とから誘導された末端イソシアネート基 (NCOが18%) のウレタンプレポリマー型硬化剤。なお、この硬化剤を用いる際は45℃の加温状態とした。

硬化剤 (b-4) ; 1,6-ナフタレンジイソシアネートとポリオールとして三井東圧化学株式会社製品EP-505Sとから誘導された末端イソシアネート基の (NCOが9.8%) のウレタンプレポリマーとクルードMDI-CR-200の1:1の混合物 (総和重量平均NCO含有量が20.4%)。この硬化剤を使用する際は70℃に加温状態とした。

【0053】 実施例1~7の各組成物及び比較例1~4

の各組成物は、アルミカップ内で所定の温度ですばやく2秒間 (タービン羽形状の攪拌機、3,000rpmの回転) で攪拌混合し、揺変性発現時間、クリームタイム、発泡状態、硬化状態を観察した結果を表1に記入した。またその硬化発泡の際には同時にポリカーボネート透明板またはアクリル板に対する汚染性の有無試験も同時に実施し、表1に記載した。市販注入機を使用しておこなった場合、実施例1~7では、45°傾斜面に対する3mm幅のビード状吐出液は塗布時から完全発泡硬化時の間の液ダレ防止性観察結果は良好であり、同時に該組成物の注入機作業性は極めて良好でありノズル詰り、混合吐出ミスなどの問題を生じなかった。しかし、市販注入機を使用しておこなった場合、比較例3では吐出が全く不可能であり、比較例2では吐出作業性は良好であったが、45°傾斜面に対する3mm幅のビード状吐出液は塗布時から完全発泡硬化時の間、液ダレ防止性が不十分であり、比較例1は液ダレ防止性は実施例6並みの結果であったが、ボット式発泡試験で、ポリカーボネートに対する汚染性が観察された点が重要な問題点であった。

【0054】 実施例1~7では、全ての場合、多価メルカプト化合物の添加量にほとんど関係なく、揺変性付与発現時間は混合後遅くとも5秒以内とほぼ瞬間的にその効果が発現される事が観察された。一方、アミン系揺変付与剤では主剤100部に対し、モノアミンブタン (揺変付与剤A) の0.02グラム当量未満では5秒以上であり、吐出時の初期にはまだフロー流動性が観察され、従って5秒以内の作用効果を期待する為には (a) 主剤100部に対しアミン系揺変付与剤の使用量は0.1グラム当量以上を必要としている。

【0055】

【表1】

| 項 目 | | 実 施 例 | | | | | | | 比較例 | | |
|---|---------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 |
| 配 合 組 成 | ポリオール (j) (k) (l) (m) (n) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 触媒 (X) (Y) | 0.5 0.1 | 0.5 0.1 | 0.5 0.05 | 0.5 0.1 | 0.5 0.1 | 0.5 0.05 | 0.5 0.05 | 0.5 0.1 | 0.5 0.2 | 0.5 0.1 |
| | 発泡剤・水 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 製泡剤 (i) (o) (h) | 1.0 | 0.5 0.5 | 1.0 0.2 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 主 剤 液 | 揺変性付与剤 (A) (B) | | | | | | | | 3.0 3.53 | 3.0 ----- | |
| | 上段は添加量 (C) | | 1.50 1.26 | | | 0.50 0.42 | | | | 0.1 0.08 | |
| | 下段は添加量 (D) | 3.0 2.38 | | | 7.50 5.95 | | | | | | |
| | 平均当量 (E) $\times 10^{-2}$ | | | 1.00 0.93 | | | 3.5 3.24 | 7.5 6.94 | | | 30.0 27.8 |
| 硬化剤 (b-1) ポリマー (b-2) ポリマー (b-3) ネット類 (b-4) | | 40.6 | 21.8 | 21.4 | 25.0 | 37.0 | 21.1 | 58.3 | 23.9 | 20.4 | 56.9 |
| 揺変性発現タイム | | 2秒 | 4秒 | 2秒 | 1秒 | 5秒 | 1秒 | 1秒 | 6秒 | 無し | 瞬間 固化した |
| ゲルタイム (秒) | | 32 | 15 | 39 | 22 | 24 | 21 | 20 | 13 | 22 | |
| 液ダレ防止特性 | | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | × | ----- |
| フォーム状態 | | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | × | ----- |
| PC及びPMMA樹脂 に対する汚染性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ | ----- |

表中の記号の説明

液ダレ防止性 ◎：極めて良好、○：ほぼ良好、×：全く効果なし。

フォーム状態 ◎：良好、○：ほぼ良好、×：不良

PC：ポリカーボネート透明板、PMMA：ポリメタクリル酸メチル樹脂板

PC及びPMMA樹脂に対する汚染性 ◎：無し、×曇りが発生

但し、前記・汚染性の評価はポリコップ中での発泡硬化中にポリコップ上部に蓋をして観察することで行った。

【0056】実施例8～11および比較例4～9

実施例8～11および比較例4～9の配合を表2に示す。表2記載のポリオール(o)～(s)、触媒X～Y、発泡剤、製泡剤(ii)～(iv)、揺変性付与剤E、硬化剤成分である(b-2)、(b-5)～(b-6)とは以下の物である。

ポリオール(o)：ポリオキシアルキレン型ポリエーテ

ルポリオールとして三井東圧化学株式会社製ポリオールEP-240(OH価；24mg KOH/g, 3官能性ポリエーテルポリオール)(従って総重量平均のOH価=24mg KOH/g)。

ポリオール(p)：ポリオキシアルキレン型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製トリオールMN-1000(OH価；170mg KOH/g, 4官

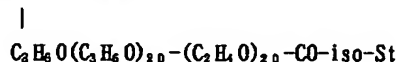
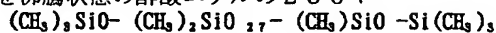
能性ポリエーテルポリオール)の単独。その25℃の粘度は255cpsであった。

【0057】ポリオール(q):ポリオキシアルキレン型ポリエーテルポリオールとして三井東圧化学株式会社製トリオールMN-5000の100部の存在下に、95℃、窒素気流中、イソプロペニル- α , α' ジメチルベンジルイソシアネートの0.25部とアクリロニトリルの30部とスチレンの10部及びベンゾイルパーオキシサドの0.55部とから成るモノマーを1時間かけて滴下し、更に2時間重合を続け、ポリアクリルポリマー

グラフト改質して成るポリエーテルポリオール(総重量平均のOH価=24.1mg KOH/g)を得た。その系の粘度は室温で46,400cpsを示した。

ポリオール(r):メタクリル酸メチルの6部、アクリル酸n-ブチルの85部、ヒドロキシエチルアクリレート

の10部とラウリルメルカプタンの7.64部、アゾビスバレントリルの0.2部から成る割合で調製されたモノマー液500部を沸騰状態の酢酸エチルの250*



(ただしiso-Stとはイソステアリル基を表す。)

整泡剤(ホ):トーレスリコン社製SH-200

【0059】揺変性付与剤(E):チオグリセロール。

硬化剤(b-2):三井東圧化学株式会社製クルードMDI-CR-200。硬化剤(b-5):トリジンジイソシアネートとトリレンジイソシアネートの5:1の混合ジイソシアネートと、三井東圧化学株式会社製ポリオールEP-240及びエアロジル#300とから誘導された末端イソシアネート基(NCOが2.4%)の120℃の系の粘度が22,000cpsのウレタンプレポリマー型硬化剤。

硬化剤(b-7):ジフェニルメタンジイソシアネートとして大過剰のMDI-LKを使用し、ポリエーテルポリオールのEP-828とから末端イソシアネート基としたウレタンプレポリマー型硬化剤(NCO含有量11%)を調製した。

【0060】表2で示した実施例8~11、比較例4~9の各主剤液と硬化剤液の粘度および取扱温度を表3に記載した。窒素置換された2ケの常圧タンクのそれぞれに主剤と硬化剤を充填し、市販のプランジャーポンプ連動駆動型・連続・混合吐出注入機にて表3記載の温度で傾斜角度45°にセットした鋼板に幅5mmで水平方向に10~30秒間連続吐出させた。混合ヘッドからノズル先端までの滞留時間は平均2秒以内とした。

*部溶剤中に2時間かけて滴下し、その後2時間重合し、脱溶剤を行なってアクリルポリオールを得た。その物はOH価が48mg KOH/gのアクリルポリオールであり、粘度は30℃で7,650cpsであった。

ポリオール(s):ポリマーポリオールとして、三井東圧化学株式会社製POP-38/20の単独であり、あらかじめ無機系揺変性付与剤としてエアロジル#300の10%と炭酸カルシウム100%を添加混合されたチクソ性に富んだ改質ポリオール。(OH価が10mg KOH/g, 25℃の粘度が53,100cps、チクソインデックスが2を超えている。)

【0058】触媒(X):トリエチレンジアミンの30%ジオクチルフタレート溶液(三共エアプロダクツ社製DABCO-L-1202)

触媒(Y):ジブチル錫ジラウレート

発泡剤:蒸留水

整泡剤(二):以下の構造の物。

【0061】混合発泡試験をした結果を表2に示す。実施例8及び実施例9では、連続吐出試験で作業安定性(フォーム物性の吐出安定性)の影響を見たが経時毎の発泡体の物性は全く安定しており、作業性は良好であった。また、実施例8、実施例10では、それぞれ触媒量の影響を見たが好ましい作用硬化領域であることが確認された。実施例11では水系発泡剤が主剤液中の添加量1%の場合であるが、問題なく本発明の好ましい発泡ウレタンシーリング剤がえられた。比較例4~9では、第3級アミン無添加では組成物が発泡体とならないし、揺変性付与剤の作用効果が発現しないこと(比較例5)、必要以上の第3級アミンの存在はライズタイムの時間が極めて短く、作業性が欠け、セル荒れが激しく問題である事(比較例4)、硬化剤量が、主剤の活性水素1当量に対し、1/2当量に相当する量とした場合であるが、フォームの耐熱剛性が不足する事(比較例7)、触媒使用量が少ないと硬化時間が極めて長く著しい硬化収縮や耐熱剛性不足などの不都合を呈した事(比較例6)などが明らかとなった。比較例8および9では主剤、硬化剤の粘度が20,000を越す場合の作業適性を検討したが、全く吐出安定性が得られないことが判明した。

【0062】

【表2】

| 項 目 | | 実施例 (本発明の例) | | | | 比 較 例 | | | | | |
|-----------------------|--|--------------|---------------|-------------|------------|------------|--------------|---------------|----------------|-------------|------------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 配 合 組 成 | 剤 (a) (P) (Q) (R) (S) | 93.79 | 5.00 86.17 | 97.15 | 95.40 | 91.00 | 94.90 | 96.45 | 46.10 50.00 | 97.95 | 95.90 |
| | 触媒 (X) (Y) | 3.0 0.001 | 0.5 0.2 | 0.05 0.2 | 0.5 0.1 | 5.0 0.5 | 0.1 | 0.05 | 0.5 0.1 | 0.25 0.1 | 0.5 0.1 |
| | 発泡剤・水 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 3.0 | 0.5 | 1.0 | 0.2 | 0.5 |
| | 製泡剤 (ニ) (*) | 1.0 | 3.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 1.0 | 1.0 |
| | 揺変付 (E) 与剂量 相当量 $\times 10^{-2}$ | 2.0 | 4.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | |
| 主 液 側 組 成 | 硬化剤 (b-2) (b-5) (b-6) | 11.00 | 285.0 | 16.4 | 24.3 | 18.3 | 53.2 | 16.1 | 16.6 | 8.0 | 36.6 |
| | 作業性・混合性 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | *4 | *4 |
| | 揺変現れ (秒) | 3 | 2 | 5 | 3 | 3 | >30 | 3 | 3 | —— | —— |
| | クレータイム (秒) | 58 | 12 | 10 | 23 | >1 | 100 | 85 | 11 | —— | —— |
| | フォーム発泡状態 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | × | *1 | *2 | *3 | —— | —— |
| 主 液 側 組 成 | フォーム硬度 (JIS-A) | 8 | 11 | 9 | 10 | 7 | —— | —— | —— | —— | —— |

記号の説明

- *1: 発泡がほとんど見られない。
 *2: 発泡が不完全で硬化収縮が激しく平滑性に欠けるフォーム
 *3: セル荒れが激しく観察され、また不完全硬化状態のフォームであった。
 *4: また吐出ノズルの詰り及び主剤混合ミスが頻繁に発生し発泡混合テストを中止した。
 ◎: 良好、○: はば良好、△: やや不適當 (やや不良)
 ×: 極めて不適當 (不良)

【0063】

* * 【表3】

| | 実施例 (本発明の例) | | | | 比 較 例 | | | | | |
|--------------------|-------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-------------|-------------|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| (a)液: 実験 温度℃ | 1500 25 | 5,450 ← | 1550 ← | 1490 ← | 1490 ← | 1500 ← | 1500 ← | 860 ← | 30,000 ← | 52,000 ← |
| (b)液: 実験 温度℃ | 185 25 | 13,000 80 | 190 25 | 190 ← | 190 ← | 190 ← | 190 ← | 110 ← | 22,000 ← | 38,000 ← |

記号の説明

- (a)液: 主剤液のB型回転粘度計による測定粘度で単位はcps。
 (b)液: 硬化液のB型回転粘度計による測定粘度で単位はcps。

【0064】実施例12

表1の実施例1で示した組成物に於いて、主剤(a)の100部に対し、更にジシクロヘキシルフタレート5部、及びカーボンブラックの0.1部、チタンホワイト(MR-930)の5部からなるグレー顔料10.1 50

部を添加し45℃で加温・混合し、グレー色に調色してなる主剤と、硬化剤(b-3)も同様に45℃加温状態を維持しつつを、窒素置換された2ケの常圧タンクのそれぞれに主剤タンクと硬化剤タンクに投入し、市販のプランジャーポンプ連動駆動型・連続・混合吐出注入機に

て主剤100部に対し硬化剤が36.9部の混合比率となる様にして、45℃混合吐出温度で、ポリプロピレン製ハウジング部材の幅5mm、高さ10mmのコの字型のシール形成部に、該組成物を混合吐出させ、幅5mm、高さ10mmで発泡体を形成させた。翌日まで室温で養生させ、[その時のゴム硬度(JIS-A)は8~9であった。]透明ポリカーボネート製レンズ部材をシール部位の発泡体が50%圧縮される形でクリップで相互部材を締結した。電球を装添して点灯させつつ、シール部位の温度が80~90℃に長時間加熱される状態(1時間)→シャワーリング(5分)→室温での毎分500ヘルツの横振動負荷(5分)→初期試験に戻るの、100サイクル試験で何等水洩れは発生しなかった。試験終了後、クリップを外すと、レンズ素材は曇りやシー*

*ル材汚染が全く無い状態で回収された。またハウジング部材も同様であった。

【0065】

【発明の効果】本発明の二成分系ポリウレタン発泡型シーリング材組成物は混合注入機による作業適性が優れ、かつ液ダレ防止性(揺変性付与効果)が十分発揮され、傾斜面でも良好にシーリング材を賦形できる。しかもガラスの代替として軽量のポリカーボネートやアクリル樹脂等のエンジニアリング樹脂に何等影響を与えずに使用することができる。従って、車輛用シーリング用途や建築土木用シーリング用途に、好ましく使用でき、特にリサイクル化可能な車輛用灯具の発泡型シーリング材組成物として優れている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C08G 101:00)
C08L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

TWO-COMPONENT FOAMABLE POLYURETHANE SEALING MATERIAL COMPOSITION, SEALING METHOD, AND LIGHTING FIXTURE

Publication number: JP7070550 (A)

Publication date: 1995-03-14

Inventor(s): KITAMURA TADASHI; YASHIRO KENICHI

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEMICALS

Classification:

- international: C08G18/08; C08G18/00; C08G18/09; C08G18/30; C08G18/38; C08J9/02; C09K3/10; C08G101/00; C08G18/00; C08J9/00; C09K3/10; (IPC1-7): C09K3/10; C08G18/08; C08G18/38; C08J9/02; C08G18/38; C08G101/00; C08L75/04

- European:

Application number: JP19930218927 19930902

Priority number(s): JP19930218927 19930902

Also published as:

 JP3600625 (B2)

Abstract of JP 7070550 (A)

PURPOSE: To provide a two-component foamable polyurethane sealing material composition comprising a combination of a specified base with a curing agent solution, wherein a specified compound is used as the thixotropant in the base, not staining a transparent base material, and having excellent antisagging properties. **CONSTITUTION:** The sealing material composition comprises a combination of a base (A) comprising a polyol having an overall weight-average OH value of 10-250mgKOH, a catalyst (e.g. triethylenediamine), a blowing agent (e.g. water), a foam stabilizer (e.g. perfluoroalkylcarboxylic acid surfactant and a thixotropant with a curing agent solution (B) comprising a polyisocyanate and/or a modified polyisocyanate having at least two terminal NCO groups (e.g. diphenylmethane diisocyanate) in a weight mixing ratio B/A of (0.9-1.1)/1.; The thixotropant is a polymercapto compound [e.g. trimethylolpropane tris (thioglycolate)].

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide